

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-167638  
(43)Date of publication of application : 11.06.2002

---

(51)Int.Cl. C22C 27/02

---

(21)Application number : 2000-362089 (71)Applicant : NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED  
INDUSTRIAL & TECHNOLOGY  
(22)Date of filing : 29.11.2000 (72)Inventor : MURAKAMI TAKASHI  
ICHIKAWA KIYOSHI  
KITAHAIRA AKIRA  
YAMAGUCHI MASA HARU

---

**(54) Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> DOUBLE LAYER COATED Nb BASED ALLOY AND ITS PRODUCTION METHOD**

**(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an Nb based alloy in which an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer is formed on its surface and an Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> intermetallic compound layer is formed thereon, and to provide its production method.

**SOLUTION:** Al foil, and Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> intermetallic compound powder are placed on the surface of an Nb based alloy base material, and then they are sintered in a vacuum or in a gaseous Ar atmosphere. In the process of the sintering, the Al foil is absorbed with a trace amount of oxygen in its periphery to form an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer. In this way, the highly oxidation resistant Nb based alloy coated with the double layers of the Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub> layer and the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer can be produced.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination] 29.11.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3438028

[Date of registration] 13.06.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-167638  
(P2002-167638A)

(43) 公開日 平成14年6月11日 (2002.6.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 2 2 C 27/02	1 0 2	C 2 2 C 27/02	1 0 2 Z

審査請求 有 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-362089 (P2000-362089)

(22) 出願日 平成12年11月29日 (2000.11.29)

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所  
東京都千代田区霞が関1-3-1

(72) 発明者 村上 敬

茨城県つくば市並木1丁目2番地 工業技  
術院機械技術研究所内

(72) 発明者 市川 洸

茨城県つくば市並木1丁目2番地 工業技  
術院機械技術研究所内

(72) 発明者 北原 晃

佐賀県鳥栖市宿町807-1 工業技術院九  
州工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二層被覆Nb基合金及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 Nb基合金表面上をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を設け、さらにNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>金属間化合物層を設けたNb基合金及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 Nb基合金基材上に、Al箔、さらにその上にNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>金属間化合物粉末をのせて、真空あるいはArガス雰囲気中で、焼結を行い、焼結中Al箔に周辺の微量の酸素を吸収させAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成させることにより、Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>層及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の二層で被覆された高耐酸化性のNb基合金、及びその製造方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Nb合金基材上に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層さらにその上にNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>層を形成させた二層構造のNb合金。

【請求項2】 Nb合金基材上に、Al箔、さらにその上にNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>金属間化合物粉末をのせて、真空あるいはArガス雰囲気中で、加圧焼結を行い、焼結中Al箔に周辺の微量の酸素を吸収させAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成させることにより、Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>層及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の二層で被覆された高耐酸化性のNb合金の製造方法。

【請求項3】 焼結が放電プラズマ焼結である請求項2記載のNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>層及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の二層で被覆された高耐酸化性のNb合金の製造方法。

【請求項4】 加圧が20～80MPaである請求項2又は請求項3記載のNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>層及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の二層で被覆された高耐酸化性のNb合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超高温用構造材料の候補として注目されながら高温における耐酸化性に劣るNb合金表面を耐酸化性のある材料でコーティングする技術であり、コーティングされた材料は例えば航空機用エンジンの燃焼器、タービン等の超高温に耐える構造材料として使用される。

## 【0002】

【従来の技術】近年、航空機用エンジンの高出力化等を目的として、従来使用されてきたNi基超合金より高温で利用できる材料の開発が急務になっている。Nb合金は融点がNi基超合金より約1000℃高く、比重もNi基超合金と同程度であることから、超高温用構造材料としての応用が期待されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、現在までに開発されてきているNb合金は全て高温における耐酸化性が非常に悪く、実用化への大きな障害となっている。本発明は、焼結法とくに放電プラズマ焼結法を用いて、Nb合金表面上を高温において耐酸化性に優れるNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>金属間化合物で被覆し、同時にNb合金とNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>層間に両者の密着性を向上しかつ拡散防止層となるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を中間層として挟むことにより高温において安定かつ耐酸化性の優れるNb合金を作製する技術を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するために、Nb合金基材上に薄いAl箔、さらにその上にNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>金属間化合物粉末をのせ、真空あるいはArガス雰囲気中で焼結とくに放電プラズマ焼結を行い、Al箔に周辺の微量の酸素を吸収させ、Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>層、Nb合金基材両者に対して反応が起こらずかつ密着性が良いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成させることにより、高温における耐酸化性に優れかつ被覆層の密着性に優れるNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

二層被覆Nb合金を作製できることを特徴とするNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二層被覆Nb合金及びその製造方法を提供する。

## 【0005】

【発明の実施の形態】本発明に係る、放電プラズマ焼結法を用いた高耐酸化性Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二層被覆Nb合金作製技術の実施の形態を実施例、実験例等に基づいて図面を参照して説明する。本発明は、Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>層とNb合金基材の密着性を向上させ、かつ高温において両者の拡散反応を抑制するために、両者の間に薄いAl箔を挟んで放電プラズマ焼結を行い、焼結中Al箔に周辺の微量の酸素を吸収させ、Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>層、Nb合金基材両者に対して反応が起こらずかつ密着性が良いAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を中間層として形成させることを特徴とする。本発明で言う微量の酸素とは、Nb合金基材、Al箔、Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>金属間化合物粉末の表面に吸着されたもの、又は真空あるいはArガス雰囲気中に微量に存在する酸素を言う。

【0006】Nb合金基材とNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>粉末の間にAl箔を挟んだ理由は次の通りである。Nb合金基材とNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>粉末の間にボンディング材として挟む材料を変化させ放電プラズマ焼結を行い、得られた被覆材の組織・密着性等を検討した結果、高温において安定で、かつ耐酸化性が期待できる被覆材が作製できるのはボンディング材としてAl箔を用いる時であることが明らかになった。

【0007】そして、Nb合金基材とNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>粉末の間に何も挟まないで焼結を行うと両者は全く接合しない。ボンディング材として他の金属、セラミック等を挟んでもNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>の融点（約1650℃）以下の温度で接合しなかったり、接合できる場合も焼結中にNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>層、ボンディング材、Nb合金基材三者の間で拡散反応が起こり、Nb合金基材上には劣化しやすい被覆層が形成される。またNb合金上に被覆する層をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層のみにしても耐酸化性は期待できるが、この場合被覆したAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が非常に割れやすく、高温保持中割れたところからNb合金基材の酸化が進むため、Nb合金基材の高温における安定で良好な耐酸化性を保持するためにはNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二層被覆が必要である。本発明において、焼結はどのような方法で行っても良いが、放電プラズマ焼結が望ましい。また、加圧する圧力は20～80MPaが適当であり、特に40～80MPaが望ましい。

【0008】ここで、本発明の一実施例を説明する。Nb合金は高融点で高温強度に優れているが、高温における耐酸化性は非常に乏しい。このようなNb合金基材表面上に薄いAl箔、その上にNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>粉末をのせて放電プラズマ焼結を行うことにより、密着性が良好でかつ高温における良好な耐酸化性が期待できるNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>12</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二層被覆Nb合金の作製技術を提供することができた。

【0009】本発明の実施の形態をまとめると以下の通りである。

(1) Nb基合金基材上に、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層さらにその上にNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>層を形成させた二層構造のNb基合金。

(2) Nb基合金基材上に、Al箔、さらにその上にNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>金属間化合物粉末をのせて、真空あるいはArガス雰囲気中で、加圧焼結を行い、焼結中Al箔に周辺の微量の酸素を吸収させAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層を形成させることにより、Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>層及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の二層で被覆された高耐酸化性のNb基合金の製造方法。

(3) 焼結がプラズマ焼結である上記2記載のNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>層及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の二層で被覆された高耐酸化性のNb基合金の製造方法。

(4) 加圧が20～80MPaである上記2又は上記3記載のNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>層及びAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の二層で被覆された高耐酸化性のNb基合金の製造方法。

#### 【0010】実施例及び比較例

放電プラズマ焼結法を用いてNb基材上にNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>層を被覆した材料の被覆層の密着性を調べるために、Nb基材とNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>粉末の間に(1)何も挟まない(2)薄いAl箔を挟む(3)Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>粉末を挟んだ被覆材を作製し、得られた試料の組織観察を行った。

【0011】直径15mm、厚さ4mmのNb基材と焼結後の厚さが約0.5mmになる重量のNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>(組成Nb-47原子%Si-20原子%Al)粉末の間に(1)何も挟まない、(2)厚さ15mmのAl箔を挟む(図1)、(3)焼結後の厚さが0.2mmになる重量のNb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>粉末を挟む、の三通りの状態になるようにNb基材等を内径15mmのグラファイト製のダイスにセットした後、グラファイト製型側面の表面温度1200℃(試料部の温度約1600℃)、加圧力50MPa、真空度15Pa、保持時間0.6ksの条件で放電プラズマ焼結を行った。

【0012】焼結後得られた被覆材をマイクロカッターを用いて切り出し、切り出した試料を樹脂埋めした後、\*

\*1mmのダイヤモンドペーストを用いて研磨した。研磨後、被覆層断面の組織をSEMを用いて観察した。Nb基材とNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>粉末の間に厚さ15mmのAl箔を挟んで焼結して得た被覆材の断面写真を図2(a)及び図2(b)に示す。

【0013】Nb基材とNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>粉末の間に何も挟まない場合及びNb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>粉末を挟んだ場合、被覆層はNb基材に全く付着しなかったが、図2(a)及び図2(b)から明らかなように、Nb基材とNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>粉末の間に厚さ15mmのAl箔を挟んで焼結した場合、非常に密着性が良好で高温における安定性も期待できるNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二層被覆Nb基合金が作製できることが明らかになった。

【0014】以上、本発明に係る実施の形態を説明したが、本発明は以上のような実施例、実験例に示す構成に限定されることなく、特許請求の範囲記載の技術的事項の範囲内でいろいろな実施の態様があることは言うまでもない。

#### 【0015】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明を用いて作製したNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二層被覆Nb基合金は、中間層として形成されたAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層がNb基合金基材とNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>層の密着性を向上させるばかりでなく拡散防止層としての効果もあり高温における安定性も期待できることから、耐酸化性に劣る従来のNb基合金のコーティング技術としての応用が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

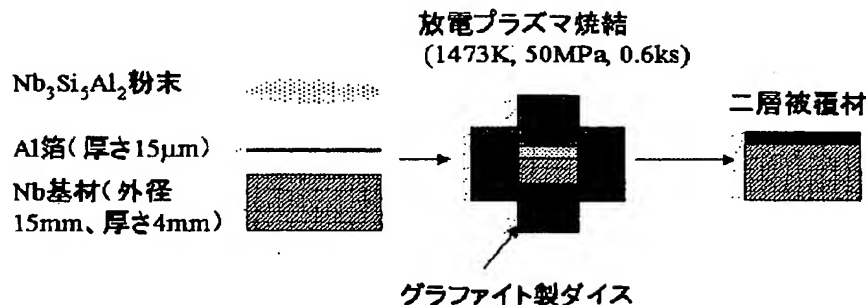
【図1】放電プラズマ焼結法を用いた高耐酸化性Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二層被覆Nb基合金作製技術の概略図

【図2a】放電プラズマ焼結法を用いて作製したNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二層被覆Nb基合金の被覆層全体の断面写真

【図2b】放電プラズマ焼結法を用いて作製したNb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二層被覆Nb基合金のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層付近の断面写真

【図1】

【図1】



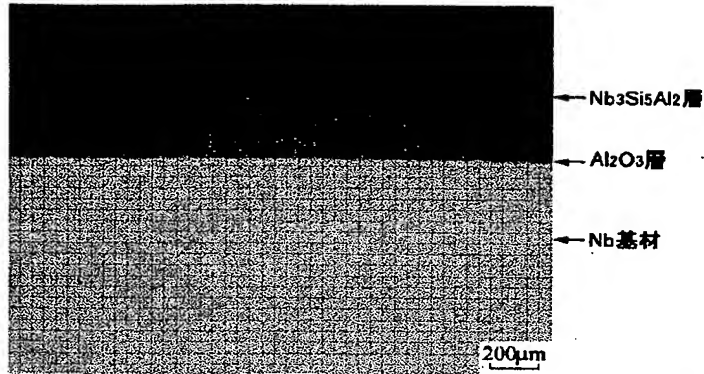
放電プラズマ焼結法を用いた高耐酸化性Nb<sub>3</sub>Si<sub>5</sub>Al<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>二層被覆Nb基合金作製方法の概略図

(4)

特開2002-167638

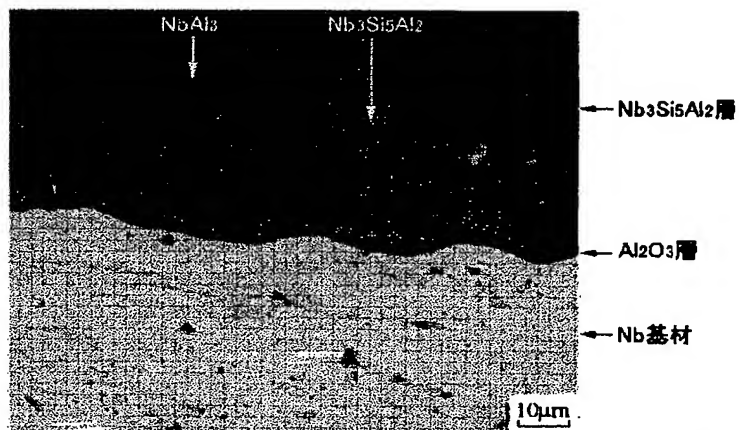
【図2a】

【図2】



(a) 放電プラズマ焼結法を用いて作製した  $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二層被覆 Nb 基合金の被覆層全体の断面写真

【図2b】



(b) 放電プラズマ焼結法を用いて作製した  $\text{Nb}_3\text{Si}_5\text{Al}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  二層被覆 Nb 基合金の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層付近の断面写真

フロントページの続き

(72)発明者 山口 正治  
京都市左京区吉田本町 京都大学大学院工  
学研究科材料工学専攻内